



## Certification

The Attachment to this Certification is a copy  
of the submitted patent application to this Office

Application Date: 2002. 11. 19

Application Number: 02 1 51991.9

Application Type: Invention

Title: Methods for Preparation from Carbonate Precursors the  
Compounds of Lithium Transition Metals Oxide

Applicant: BYD LTD.

Inventors: Huiquan Liu and Chuanfu Wang

People's Republic of China  
Commissioner of the State Intellectual  
Property Office (signed) Wang Jingchuan  
January 5, 2004

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 日： 2002 11 19

申 号： 02 1 51991.9

申 别： 发明

发明 称： 由碳酸盐前驱体制备锂过渡金属复合氧化物的方法

申 人： 比亚迪股份有限公司

发明 设计人： 刘会权； 王传福

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2004 年 1 月 5 日

## 权 利 要 求 书

1、 一种由碳酸盐前驱体制备锂过渡金属复合氧化物的方法，其特征在于：它包括如下步骤：

(1) 碳酸盐前驱体的制备：

①、配制含有以钴 (Co)、镍 (Ni)、锰 (Mn) 中的至少二种为基本组分的混合金属元素离子 (以  $Me^n$  表示) 的水溶液 (以 A 溶液表示) 与含有  $CO_3^{2-}$  离子的水溶液 (以 B 溶液表示)；

②、将 A 溶液与 B 溶液混合搅拌反应数小时，得到化学式为  $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yCO_3$  (包括其碱式碳酸盐) 的前驱体；

其中反应条件为：PH7.5—10，反应温度 30—90℃，搅拌速度 20—120 转/分，反应时间 2—30 小时；

(2) 锂过渡金属复合氧化物的合成：

③、取  $Li_2CO_3$  与上述的  $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yCO_3$  混合均匀后，在空气中高温煅烧数小时；

④、冷却、粉碎上述煅烧物料；

⑤、再将粉碎的煅烧物料在空气中高温煅烧数小时；

⑥、冷却、球磨、筛分即可得到化学式为  $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$  锂过渡金属复合氧化物；

其中反应条件为：③步骤的煅烧工序温度 500—800℃，时间 2—20 小时；  
⑤步骤的煅烧工序温度 700—950℃，时间 2—30 小时。

2、 根据权利要求 1 所述的由碳酸盐前驱体制备锂过渡金属复合氧化物的方法，其中步骤 (1) 的 A 溶液的离子浓度为 0.1—3.0mol/l， $Me^n$  来源于由硫酸盐、硝酸盐、盐酸盐、醋酸盐、其它水溶性无机盐、其它水溶性有机酸盐所组成的物质组中的至少一种原料。

3、 根据权利要求 2 所述的由碳酸盐前驱体制备锂过渡金属复合氧

化物的方法，其中步骤(1)的A溶液含有Ga、Mg、Zn、Y、Ga、In元素的离子组中至少一种的掺杂组分，掺杂组分相对于基本组分的摩尔分数为0—10%。

4、 根据权利要求1所述的由碳酸盐前驱体制备锂过渡金属复合氧化物的方法，其中步骤(1)的B溶液的 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子浓度为0.1—3.0 mol/l， $\text{CO}_3^{2-}$ 来源于由 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、其它水溶液性碳酸盐、相应的以 $\text{HCO}_3^-$ 存在的水溶性盐所组成的物质组中的至少一种原料。

5、 根据权利要求1所述的由碳酸盐前驱体制备锂过渡金属复合氧化物的方法，其中步骤(1)的PH值由1.0—6.0 mol/l的NaOH、KOH、 $\text{NH}_3$ 、其它水溶液性碱的物质组中至少一种的水溶液（以C溶液表示）调节，在搅拌下，A溶液、B溶液、C溶液同时往反应器添加混合。

6、 根据权利要求2、4或5所述的由碳酸盐前驱体制备锂过渡金属复合氧化物的方法，其中步骤(1)的A溶液为钴、镍、锰硫酸盐混合水溶液，B溶液为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液，C溶液为NaOH水溶液，调节流量使反应在PH=8—9、温度30—90℃条件下均匀进行。

7、 根据权利要求2、4或5所述的由碳酸盐前驱体制备锂过渡金属复合氧化物的方法，其中步骤(1)的A溶液为钴、镍、锰硫酸盐混合水溶液，B溶液为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，C溶液为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液，调节流量使反应在PH=8—9、温度30—90℃条件下均匀进行。

8、 根据权利要求1所述的由碳酸盐前驱体制备锂过渡金属复合氧化物的方法，其中步骤(2)的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 与所述的 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3$ 混合先干料混后再加水或乙醇等有机溶剂湿混，充分搅拌使混合均匀；其中的③步骤的煅烧工序温度550—700℃，时间6—10小时；⑤步骤的煅烧工序温度750—900℃，时间10—25小时。

# 说明书

## 由碳酸盐前驱体制备锂过渡金属复合氧化物的方法

### 技术领域

本发明涉及一种锂过渡金属复合氧化物的制备方法，具体地说，是涉及碳酸盐前驱体制备及由碳酸盐前驱体制备一种性能优异的锂过渡金属复合氧化物的方法。

### 背景技术

已知的商品化锂离子电池利用锂钴氧 ( $\text{LiCoO}_2$ )、锂镍氧 ( $\text{LiNiO}_2$ )、锂锰氧 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 等几种过渡金属复合氧化物作为正极材料，尤其以  $\text{LiCoO}_2$  的应用最为普遍。虽然  $\text{LiCoO}_2$  的综合性能最佳，但是其价格较高且随其稀缺有升高趋势，甚至有枯竭的可能，因此，以钴 (Co)、镍 (Ni)、锰 (Mn) 中至少二种过渡金属元素为基本组分的锂过渡金属复合氧化物的合成研究已为各国所关注，其中具有代表性的有：一、Zhaolin Lin 等在 J. Power Sources 88-82 (1999) 416-419 上公开了化学式为  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  的上述复合氧化物的合成方法；二、中国专利 CN1271185A 号于 2000 年 10 月 25 日公开了一种掺杂组分的  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的制备方法。

本发明人研究发现，虽然方法一的产物相比于将钴、镍、锰等过渡金属元素的盐或氢氧化物与锂盐混合后热分解制备的复合氧化物，在粒径分布、密度、电化学容量等性能方法更优，但该法制备的中间产物  $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$  为球形，且要求球的粒径分布要窄所得的复合氧化物才具有上述优良性能，这需要控制严格的沉淀条件，在实际操作上很难；方法二则采用钴、镍、锰等过渡金属元素与锂的可溶盐、碱液或碳酸盐以喷雾方式混合得到复合晶体，再热分解得到掺杂组分的  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，但该法在操作上也很难，因为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的容度积接近  $10^{-3}$ ，常温下在水中的溶解度约 1 克，对于复合晶体的洗涤以清除负离子的步骤必然导致部分  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的溶解，使锂的含量减少，得不到按  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  式计量的产物。

### 发明内容

本发明的目的在于改进现有方法的缺陷，而提供一种以化学式为  $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3$  或其碱式碳酸盐为前驱体，通过与锂盐热分解的两步法制备性

能优异的锂过渡金属复合氧化物的方法。

本发明可以通过以下方法实现：

一种由碳酸盐前驱体制备锂过渡金属复合氧化物的方法，其特征在于：它包括如下步骤：

(1) 碳酸盐前驱体的制备：

①、配制含有以钴 (Co)、镍 (Ni)、锰 (Mn) 中的至少二种为基本组分的混合金属元素离子 (以  $Me^{n+}$  表示) 的水溶液 (以 A 溶液表示) 与含有  $CO_3^{2-}$  离子的水溶液 (以 B 溶液表示)；

②、将 A 溶液与 B 溶液混合搅拌反应数小时，得到化学式为  $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yCO_3$  (包括其碱式碳酸盐) 的前驱体；

其中反应条件为：PH7.5—10，反应温度 30—90℃，搅拌速度 20—120 转/分，反应时间 2—30 小时；

(2) 锂过渡金属复合氧化物的合成：

③、取  $Li_2CO_3$  与上述的  $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yCO_3$  混合均匀后，在空气中高温煅烧数小时；

④、冷却、粉碎上述煅烧物料；

⑤、再将粉碎的煅烧物料在空气中高温煅烧数小时；

⑥、冷却、球磨、筛分即可得到化学式为  $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$  锂过渡金属复合氧化物；

其中反应条件为：③步骤的煅烧工序温度 500—800℃，时间 2—20 小时；

⑤步骤的煅烧工序温度 700—950℃，时间 2—30 小时。

优选步骤(1)的 A 溶液的离子浓度为 0.1—3.0mol/l， $Me^{n+}$  来源于由硫酸盐、硝酸盐、盐酸盐、醋酸盐、其它水溶性无机盐、其它水溶性有机酸盐所组成的物质组中的至少一种原料。进一步优选步骤(1)的 A 溶液含有 Ga、Mg、Zn、Y、Ga、In 元素的离子组中至少一种的掺杂组分，掺杂组分相对于基本组分的摩尔分数为 0—10%。

优选步骤(1)的 B 溶液的  $CO_3^{2-}$  离子浓度为 0.1—3.0 mol/l， $CO_3^{2-}$  来源于由  $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2CO_3$ 、其它水溶性碳酸盐、相应的以  $HCO_3^-$  存在的水溶性

盐所组成的物质组中的至少一种原料。

优选步骤(1)的PH值由1.0—6.0 mol/l的NaOH、KOH、 $\text{NH}_3$ 、其它水溶性碱的物质组中至少一种的水溶液(以C溶液表示)调节,在搅拌下,A溶液、B溶液、C溶液同时往反应器添加混合。

更优选步骤(1)的A溶液为钴、镍、锰硫酸盐混合水溶液,B溶液为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液,C溶液为NaOH水溶液,调节流量使反应在PH=8—9、温度30—90℃条件下均匀进行。

或更优选步骤(1)的A溶液为钴、镍、锰硫酸盐混合水溶液,B溶液为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,C溶液为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液,调节流量使反应在PH=8—9、温度30—90℃条件下均匀进行。

优选步骤(2)的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 与所述的 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3$ 混合先干料混后再加水或乙醇等有机溶剂湿混,充分搅拌使混合均匀;其中的③步骤的煅烧工序温度550—700℃,时间6—10小时;⑤步骤的煅烧工序温度750—900℃,时间10—25小时。

本发明与现有的方法相比,具有如下优点:

1、计量投料能得到化学式为 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3$ 或其碱式碳酸盐的前躯体,再与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 热分解,可能由于Li的充分迁移及Ni、Co、Mn的重排,才得到化学式为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的上述复合氧化物,即最终产物具有稳定的化学组成及结构;

2、工艺易于控制,制备Ni、Co、Mn复合氢氧化物的中间体呈球形的活性才好,但条件不易控制;

3、在碱性条件下的前躯体产物严格来说是 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3$ 的碱式盐,其在高温分解时,由于非球形外观、碳酸盐和氢氧化物不同的分解特点,使分解产物具有晶格缺陷和大量的内微孔,因此有比容量大、应用寿命长、颗粒径分布窄等优异性能。

#### 附图说明

图1是本发明实施例的 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3$ 前躯体放大1000倍照片;

图2是本发明实施例的 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3$ 前躯体的粒度分布;

图3是本发明实施例的 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}_2\text{CO}_2$ 的锂离子电池放电曲线;

图 4 是本发明实施例的  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  循环曲线;

### 具体实施方式

以下结合附图对本发明详细说明:

以合成化学式为  $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{CO}_3$  为例, 计量配制 1.0mol/l 的钴、镍、锰混合硫酸盐水溶液、1.0mol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液、1.0mol/l  $\text{NaOH}$  水溶液, 同时将上述溶液添加入反应器中, 反应温度保持 45℃、PH 值控制在 8.5-9, 以 40 转/分速度搅拌反应时间 10 小时; 经过滤、洗涤、烘干处理, 得到  $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{CO}_3$  前躯体, 以图 1 的电镜照片可以看出, 该前躯体为非球形、大小均一、分散无聚集体, 图 2 现示粒度分布窄、颗粒大小平均为 10  $\mu\text{m}$ 。

以合成化学式为  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  为例, 讲量加入  $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3$  前躯体、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  以先干料混合后再加水湿混方式混合, 充分搅拌使混合均匀后再移入于反应炉中, 以温度 550℃, 煅烧时间 6 小时; 冷却、粉碎后再以 850℃ 温度煅烧时间 20 小时, 冷却后经球磨即制备到  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ , 其粒度分布窄、颗粒大小平均为 10  $\mu\text{m}$ 。用常规的方法做成锂离子电池, 与  $\text{Li}_2\text{CoO}_2$  相比, 电池放电曲线如图 3 所示, 编号 2 与 1 分别代表本发明实施例电池与对比例电池, 可以看出, 本发明所制备的锂过渡金属复合氧化物放电容量高, 达到 720 分钟, 即合计为 150mAh/g, 且放电平台、中点电压接近  $\text{Li}_2\text{CoO}_2$ , 循环寿命也达到 500 次。由于 Co 的用量降低, 又不降低电池的性能, 因此本发明由碳酸盐前躯体制备锂过渡金属复合氧化物具有新颖而显著的特点, 应用价值大。



## 说明书附图

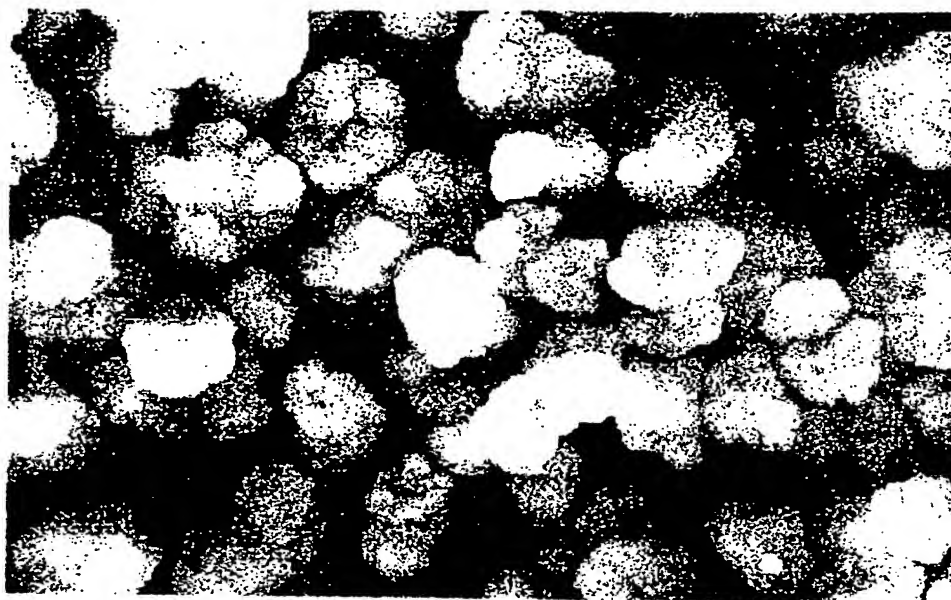


图 1

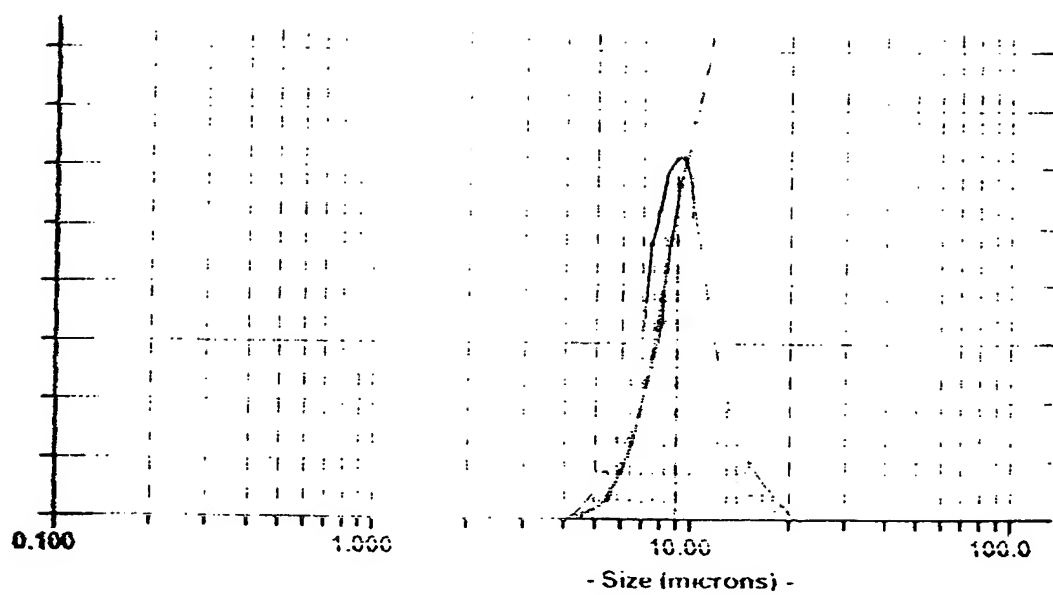


图 2

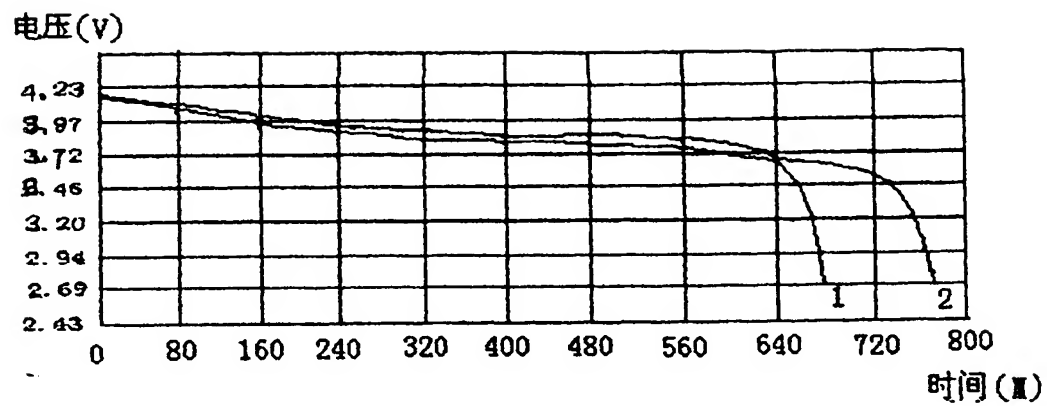


图 3

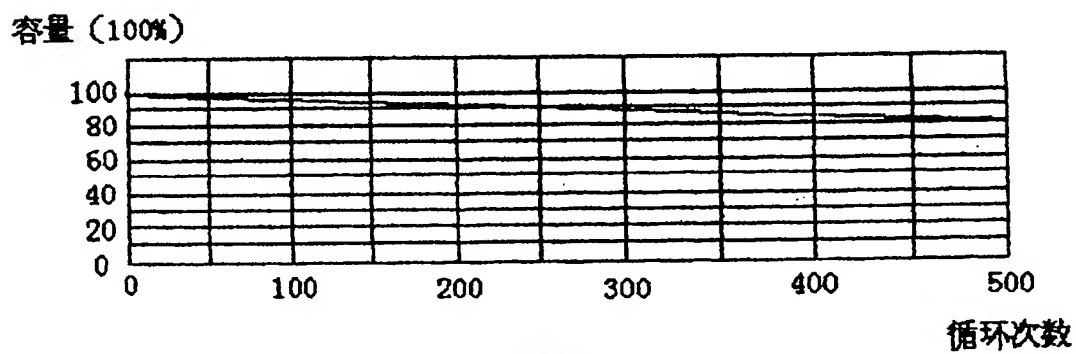


图 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**